

Etude du spectre d'absorption infrarouge de composés d'addition de cétones et d'acides de Lewis - moment de dipôle de di-N-propylcétone-BF₃

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Pierre-Louis CHALANDON

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève
Assistant au laboratoire de chimie-physique de l'Université de Genève

de

GENÈVE

Thèse N° 1281



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552305_0077

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de chimie physique

FACULTÉ DES SCIENCES
Prof. B.-P. SUSZ

Etude du spectre d'absorption infrarouge de composés d'addition de cétones et d'acides de Lewis - moment de dipôle de di-N-propylcétone-BF₃

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Pierre-Louis CHALANDON

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève
Assistant au laboratoire de chimie-physique de l'Université de Genève

de

GENÈVE

Thèse N° 1281



GENÈVE
ÉDITIONS MÉDECINE ET HYGIÈNE

1958

La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur B.P. Susz, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 27 février 1958.

Le doyen :

Fernand CHODAT

Thèse N° 1281

Les présentes recherches ont été effectuées pendant les années universitaires 1955-1958, au laboratoire de chimie-physique de l'Université de Genève, sous la direction de Monsieur le professeur B.-P. Susz.

J'exprime ici ma profonde reconnaissance à Monsieur le professeur B.-P. Susz pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie également M. Ch. Herschmann, Dr ès Sciences, de son précieux concours ainsi que la Société Académique, en particulier le Fonds Frédéric Firmenich.

A MES PARENTS

INTRODUCTION THEORIQUE

La formation de composés d'addition par l'union de deux substances dont les molécules ont déjà une structure qui correspond à la valence normale de leurs constituants atomiques a été depuis longtemps établie. L'exemple classique en est l'ammoniaque-trifluorure de bore, découvert en 1809 par Gay-Lussac et Thénard.

En 1878, Landolph (1) détermina le premier l'existence du composé d'addition du trifluorure de bore et de l'acétone et énonce la règle que BF_3 se combine en des proportions définies, équivalent pour équivalent, avec les aldéhydes, les cétones et les carbonyles.

L'hypothèse que la liaison formée entre les deux composés est probablement du type covalent par la mise en commun d'une paire d'électrons est le plus souvent admise. Une telle liaison peut être expliquée par l'échange donneur-accepteur, un atome ayant une paire d'électrons libre pouvant mettre en commun cette paire d'électrons avec un atome d'une autre molécule pour en compléter l'octet.

Bien qu'un grand nombre de composés d'addition soient connus, peu d'attention a été donnée à leur préparation à l'état pur ou à la mesure de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié les complexes de deux cétones aliphatiques de constitution simple avec le trifluorure de bore: acétone- BF_3 et di-n-propylcétone- BF_3 . Leur absorption infrarouge et leur moment de dipôle ne semblent pas avoir été étudiés à ce jour.

Pour confirmer la nature de la liaison trouvée entre les atomes d'oxygène et de bore, nous avons mesuré le moment de dipôle du complexe di-n-propylcétone-trifluorure de bore. C'est à notre connaissance, la première mesure du moment de dipôle d'un composé du type cétone- BF_3 .

1) F. Landolph, C.r. heb. séances Acad. Sci. 86, 1463 (1878).

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des composés

Les composés étudiés sont très sensibles à l'humidité. Afin d'éviter leur décomposition, la plupart des manipulations ont été effectuées dans une cage sèche (humidité inférieure à 5 %, mesurée par la variation de poids de solutions d'acide sulfurique dont les pressions de vapeur encadrent la pression de vapeur d'eau de l'air de la cage). Les opérations ainsi réalisées sont désignées par les termes "à l'abri de l'humidité".

L'appareillage de verre rodé est constitué d'un ballon à trois cols avec agitateur, d'un tube plongeant dans la solution et d'un autre tube permettant le départ de BF_3 en excès ou de l'air contenu dans l'appareil, et relié à un flacon laveur rempli d'acide sulfurique concentré. Entre le cylindre de BF_3 et le ballon, nous avons placé un flacon laveur vide afin de supprimer les retours éventuels, puis un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré saturé de B_2O_3 , pour éliminer l'acide fluorhydrique qui pourrait se trouver dans BF_3 , enfin un serpentin maintenu à -80° par un mélange de cellosolve et de neige carbonique. 50 ml de benzène et 5 g de cétone sont introduits dans le ballon "à l'abri de l'humidité". La température de la solution est abaissée à 0° au moyen d'un bain de glace, puis l'on fait barboter lentement le trifluorure de bore dans la solution, tout en agitant afin d'éviter une surchauffe locale ou la cristallisation du composé d'addition dans le tube d'arrivée du gaz. La réaction est terminée lorsque le trifluorure de bore n'est plus absorbé (contrôle par l'affaiblissement progressif de la bande d'absorption infrarouge $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers 1700 cm^{-1}). Le complexe, soluble dans le benzène, est précipité par addition de 50 ml d'éther de pétrole tout en maintenant la température de la solution aux environs de 0° . Le

composé d'addition est filtré à l'abri de l'humidité de l'air sur verre fritté fixé dans une ampoule reliée par un rodage au ballon de réaction et fermée par un robinet à l'autre extrémité. Le filtre est refroidi préalablement, puis la solution est aspirée par dépression et le complexe se rassemble sur le verre fritté. Après deux lavages au moyen d'éther de pétrole sec, la pression réduite est maintenue jusqu'à l'élimination complète de la solution de lavage sans que l'air atmosphérique ait pu entrer en contact avec le composé d'addition.

Le fluor a été dosé selon la méthode de Pflaum et Wenske (2) sous forme de CaF_2 , tout en modifiant la méthode de désagrégation et en travaillant "à l'abri de l'humidité". Nous n'avons pas employé une bombe de Parr du type à combustion électrique, mais une microbombe de nickel. La substance désagrégeante constituée habituellement de Na_2O , de KClO_3 et de sucre a été remplacée par un mélange de Na_2O et de glycol.

BF_3 Fluka purum en cylindre. Acétone séchée et distillée sur sikkon; Eb. 57° ; $n_{20}^D = 1,3588$. Di-n-propylcétone séchée sur MgSO_4 ; puis distillée; Eb. 144° , $n_{20}^D = 1,4073$. Ether de pétrole séché sur P_2O_5 et distillé, fraction passant à $57-60^\circ$. C_6H_6 purifié selon Mecke (3), CS_2 selon Vogel et Pestemer (4). CCl_4 traité par ozonation, lavage par bicarbonate et eau, décantation, séchage et distillation sur P_2O_5 .

Acétone- BF_3

Ce composé d'addition fut obtenu par Landolph (1) et par Gasselin (5). La composition du complexe répond bien aux indications de Landolph car l'analyse du fluor nous a donné :

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}, \text{BF}_3$	calculé F 45,3 %
	trouvé 44,6 %

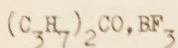
Le complexe formé de fines aiguilles blanches, cristallines, se conservent quelques jours en l'absence d'humidité à une température inférieure à 0° , fume à l'air humide, réagit

-
- 2) D.J. Pflaum, H.H. Wenske, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 392 (1932)
 - 3) R. Mecke et K. Rosswog, Z. Elektrochem. 60, 47 (1956)
 - 4) A.I. Vogel, Textbook of pract. Org. Chem. London (1951);
M. Pestmer, Angew. Chem. 63, 118 (1951)
 - 5) M.V. Gasselin, Ann. Chim. Phys. (7) 3, 57 (1894)

violemment en présence d'eau et se décompose en tube scellé à partir de 35°, sans fusion nette. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, il est relativement soluble dans le benzène.

Di-n-propylcétone-BF₃

Ce composé d'addition ne semble pas avoir été isolé, ni même cité dans la littérature. Sa préparation est identique à celle de l'acétone-BF₃, mais nous avons également obtenu un composé identique en remplaçant le benzène par CS₂ ou CCl₄ comme on le vérifie par l'étude des spectres infrarouges.



Calculé F	31,4 %
Trouvé	30,0 %

Le complexe est un corps blanc, cristallin; à l'abri de l'humidité atmosphérique, il se conserve en dessous de 0°, fume en présence de l'air humide, est décomposé par l'eau, et fond à 44° en tube scellé. Insoluble dans l'éther de pétrole, il est soluble dans CS₂, CCl₄ et le benzène.

Appareillage optique

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés au moyen des spectrophotomètres Perkin-Elmer 21, avec optique de NaCl et Perkin-Elmer 12 C, avec optiques de CaF₂ et de KBr. Les composés ont été étudiés soit à l'état solide (dispersés dans le nujol ou le perfluorocarbène), soit en solution dans le benzène au moyen de deux cellules scellées de 50 μ permettant la compensation de l'absorption propre du dissolvant. Les solutions auraient une concentration de 10 % en poids. Le remplissage des cellules ainsi que la dispersion dans le nujol ont toujours été effectués "à l'abri de l'humidité".

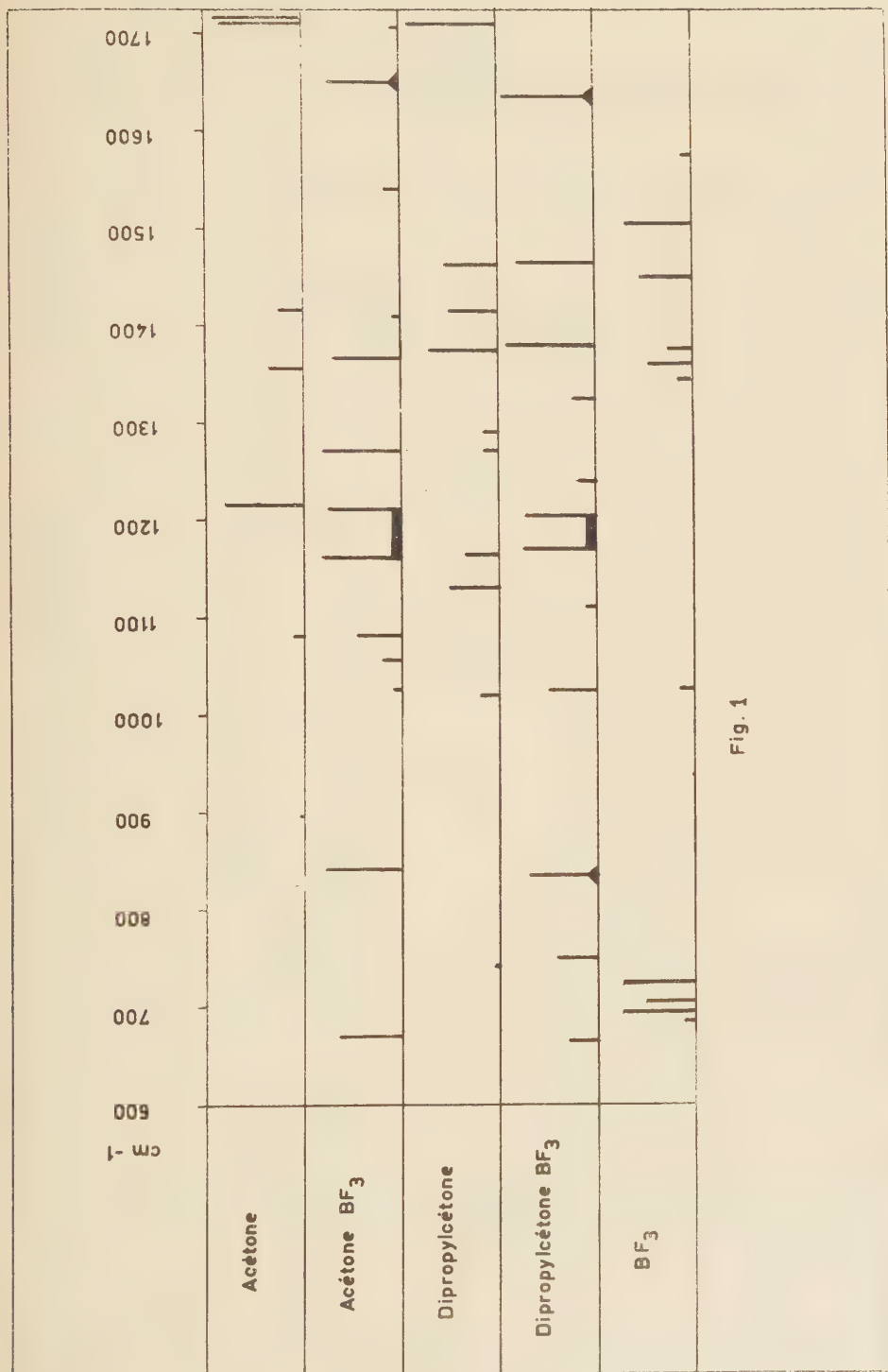


Fig. 1

Tableau I

Fréquences de vibration de l'acétone et de son composé d'addition
avec BF_3

CH_3COCH_3 (liquide)			$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (solide)	
Kohlrausch (10)	Présent travail	Interprétation	Présent travail	Interprétation
Raman cm^{-1}	IR. cm^{-1}		IR. cm^{-1}	
3006 (4)	2298 f	$\nu (\text{CH}_3)$	3000 ff	$\nu (\text{CH}_3)$
2965 (5)				
2922 (12)	2920 ff	$\nu (\text{CH}_3)$	2930 f	$\nu (\text{CH}_3)$
2846 (0)				
2690 (1/2)				
	1714 } FF	$\nu (\text{C}=\text{O})$		
1707 (5b)	1707 }		1705 sh	$\nu (\text{C}=\text{O})$
			1640	$\nu (\text{C} \equiv \text{O})$
	1442 fm }	$\delta (\text{CH}_3)$		
1429 (5b)	1420 fm }		1420 f }	$\delta (\text{CH}_3)$
1346 (1)	1362 FF }		1370 F }	
			1277 FF	$\nu_a (\text{C}-\text{C})$
1225 (5)	1222 FF	$\nu_a (\text{C}-\text{C})$	1160 FF	
1068 (3)	1080 ff	$\nu_s (\text{C}-\text{C})$	1080 F	$\nu_s (\text{C}-\text{C})$
903 (0)	895 ff			
			840 FF	
787 (8)	787 ff			
			675 M	

Tableau II

Fréquences de vibration de la di-n-propylcétone et de son composé
d'addition avec BF_3

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (liquide)			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{BF}_3$ (solide)	
Kohlrausch (10)	Présent travail	Interprétation	Présent travail	Interprétation
Raman cm^{-1}	IR. cm^{-1}		IR cm^{-1}	
2966 (9)	3400 f	2 v (C=O)	2980 FF	v (CH_3)
2938 (10)	2940 FF	v (CH_3)		
2913 (10)				
2875 (12b)	2880 FF	v (CH_3)	2900 FF	v (CH_3)
2735 (2)				
	1718 } FF	v (C=O)		
1707 (4b)	1705 }			
1443 (7sb)	1465 F	} δ (CH_3)	1635 FF	} v (C $\equiv$ O)
1410 (4b)	1415 F		1465 FF	
	1375 F			} δ (CH_3)
1288 (1)	1305 fm		1380 FF	
1269 (1)	1290 fm		1325 ff	
	1270 fm			
1201 (1)			1155 FF	
1114 (3b)	1130 Mf		1110 ff	
1037 (3b)	1020 m		1025 M	
914 (4)			937 Fm	
866 (2)	865 f		835 FF	
814 (1)				
	740 ff			
716 (2)			665 f	

Etude de l'absorption infrarouge

Remarque sur la technique de la prise des spectres IR

Les spectres des composés d'addition du trifluorure de bore sont toujours d'un enregistrement difficile. Le perfluorocarbène donne une dispersion médiocre, le nujol, des spectres de qualité moyenne, tandis que les spectres déterminés en solution sont meilleurs. Les fréquences en sont très proches de celles du solide, sauf pour la bande complexe située à $1150-1200\text{ cm}^{-1}$, dont le contour varie avec le dissolvant.

La figure I donne sous forme de graphique l'ensemble des fréquences d'absorption infrarouge en cm^{-1} mesurées sur les composés étudiés. L'indication des intensités est relative à chacun des spectres.

BF_3

Nos mesures de ce gaz sont en accord avec celles de la littérature (6) (7) (8) (9).

CH_3COCH_3 (état liquide, ép. $13\text{ }\mu$; (tableau I)

Les valeurs que nous avons obtenues sont en bon accord avec celles de Kohlrausch (10) pour l'effet Raman.

-
- 6) D.A. Gage, E.F. Barker, J. chem. Physics 7, 455 (1939)
 - 7) C.R. Bailey, J.B. Hale et J.W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London), A 161, 107 (1937)
 - 8) G. Herzberg, Infrared and Raman spectra of Polyatomic Molecules, New-York 1947, p. 299
 - 9) B.P. Suzs et J.J. Wuhrmann, Helv. 40, 723 (1957)
 - 10) K.W.F. Kohlrausch et F. Köppl, Z physikal. Ch. 24, 370 (1934)

Nous avons adopté la notation et les attributions de cet auteur. Cependant, nous indiquons une structure de la bande d'absorption de ν ($\text{C}=\text{O}$), qui présente deux maxima, à 1714 et 1707 cm^{-1} , déjà observés par certains auteurs (11).

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CO}$ (état liquide, ép. 13μ ; tableau II).

Les valeurs observées sont conformes à celles de Kohlrausch (10) pour l'effet Raman. La fréquence ν ($\text{C}=\text{O}$) est également dédoublée, 1705 et 1718 cm^{-1} , comme dans le cas de l'acétone. Les notations et attributions sont empruntées à l'auteur précité.

$\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{BF}_3$ (solide en dispersion dans le nujol ou le perfluorocarbonate, liquide en solution dans le benzène; tableau I)

Les fréquences du spectre infrarouge du composé d'addition en solution sont très proches de celles du solide, à l'exception de la fréquence large et intense 1160 cm^{-1} (dans le nujol) qui se déplace, s'élevant à 1195 cm^{-1} en solution benzénique. La double bande ν ($\text{C}=\text{O}$) est profondément modifiée: la fréquence 1714 cm^{-1} disparaît complètement et 1707 n'est plus représentée que par un faible épaulement à 1705 cm^{-1} . De même pour les fréquences de vibration δ (CH_3) 1442 cm^{-1} , ν ($\text{C}-\text{C}$) 895 cm^{-1} et la fréquence située à 787 cm^{-1} . Par contre plusieurs bandes sont nouvelles: 1640 cm^{-1} intense, que nous attribuons à la vibration de la valence carbonyle perturbée ν ($\text{C}=\text{O}$); 1160 cm^{-1} large et intense et 840 cm^{-1} . En outre nous voyons que la bande d'absorption attribuée à ω_4 se déplace de 1222 cm^{-1} à 1277 cm^{-1} .

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CO}, \text{BF}_3$ (solide en dispersion dans le nujol, liquide en solution dans le benzène; tableau II)

Ce composé d'addition comme celui de l'acétone- BF_3 , présente une modification du spectre infrarouge dans la région 1170 - 1205 avec un déplacement de 1155 cm^{-1} (solide, dispersé dans le nujol) à 1170 - 1205 (liquide, solution benzénique). De même que dans le composé d'addition précédent, un certain nombre de fréquences disparaissent, les plus importantes étant: 3400 cm^{-1} $2\ \nu$ ($\text{C}=\text{O}$), 1718 cm^{-1} ν ($\text{C}=\text{O}$), $1415 = \delta$ (CH_3), 1290 , 1270 et $865 = \nu$ ($\text{C}-\text{C}$). La fréquence ν ($\text{C}=\text{O}$) est très fortement atténuée et disparaît complètement en solution benzénique. En revanche, $1635\text{ cm}^{-1} = \nu$ ($\text{C}=\text{O}$) très intense, 1155 intense, 937 et enfin 835 , forte, sont nouvelles.

-
- 11) J. Depireux, Bull. Soc. Belg. 66, 218 (1957); L. Mangin et M.M. Bottereau, C.r. hebd. séances Acad. Sci. 242, 2637 (1956).

Interprétation des spectres

Dans les composés d'addition étudiés, on constate l'absence presque complète de la fréquence carbonyle ν (C=O) ainsi que de la fréquence 2ν (C=O) de la dipropylcétone. Par contre, une nouvelle bande d'absorption d'intensité correspondante à celle de la fréquence ν (C=O) primitive la remplace dans la région 1635-1640 cm^{-1} . Dans la solution benzénique de dipropylcétone- BF_3 , ν (C=O) disparaît totalement et elle ne présente plus qu'une densité optique d'environ 2 % de celle de la bande nouvelle pour la solution benzénique de l'acétone- BF_3 .

De ces faits, nous concluons à l'existence d'une liaison carbonyle perturbée ($\text{C} \cdots \text{O}$) par la formation d'une liaison O B du type que Cooke, Susz et Herschmann (12) ont proposé lors de leur étude de l'absorption infrarouge des composés d'addition cétones aromatiques-halogénures d'aluminium.

Pour la discussion d'autres fréquences caractéristiques des liaisons présentes, nous renvoyons à la deuxième partie de ce travail où d'autres composés d'addition de BF_3 avec des cétones aromatiques sont étudiés.

12) I. Cooke, B.P. Susz et Ch. Herschmann, *Helv.* 37, 1280 (1954)
P. Chalandon et B.P. Susz, *Arch. Sciences*, 9, 462 (1956).

Moment de dipôle du composé d'addition formé à partir de
la dipropylcétone et du trifluorure de bore

En 1931, Ulich et Nespital (13), puis Sheka (14) étudièrent les premiers les moments de dipôle de complexes formés par différents acides de Lewis (BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3) avec des composés organiques possédant un atome donneur d'électrons. Ce dernier auteur constata que la différence des moments de dipôle des composés d'addition du chlorure d'aluminium et des produits de départ étaient toujours approximativement du même ordre de grandeur, soit d'environ 5,20 D. Il en conclut à une structure semblable pour ces différents complexes. Laubengayer et Finlay (15), en 1943, déterminèrent les moments de dipôle des composés d'addition du trifluorure de bore et des éthers méthylique, méthyl-éthylique et éthylique (augmentation de 3,9 D). Ces différents chercheurs arrivèrent donc à la même conclusion : la formation de ces composés d'addition provoque une augmentation considérable du moment de dipôle vis-à-vis de celui des composés organiques de départ. Il était donc intéressant d'étudier aussi sous cet aspect le composé d'addition du trifluorure de bore avec une cétone pour comparer l'augmentation du moment avec les valeurs données par les auteurs précités, tout en vérifiant que l'interprétation du spectre infrarouge soit compatible avec le résultat. Nous sommes par ailleurs bien certain de l'existence du complexe en solution benzénique, car l'étude du spectre infrarouge nous a prouvé que les spectres du composé solide ou dissous dans C_6H_6 sont semblables.

- 13) H. Ulich et W. Nespital, Z. Elektr. 37, 359 (1931)
14) I.A. Sheka, Akad. Nauk. U.S.S.R. 7, No 1, 57 (1940); Chem. Abs. 35, 2379 (1941); I.A. Sheka, J. Phys. Chem. U.S.S.R. 16, 99 (1942); Chem. Abs. 37, 6538 (1943)
15) A.W. Laubengayer et G.R. Finlay, J. Am. Chem. Soc. 65, 884 (1943)

Le moment de dipôle se calcule en unités Debye
selon :

$$M = 0,0127 \sqrt{(P_2^\infty - R_2^0) T}$$

La polarisation moléculaire P_2 du dissous, à dilution infinie, a été obtenue d'après Hedestrand (16) par :

$$P_2^\infty = \frac{\Sigma_1 - 1) (M_2 - \beta M_1)}{(\Sigma_1 + 2) d_1} + \frac{3 M_1 \Sigma_1 \alpha}{d_1 (\Sigma_1 + 2)}$$

où les indices se rapportent au dissolvant (1) et au dissous (2).

Les coefficients α et β sont tirés des relations :

$\Sigma_{12} = \Sigma_1 (1 + \alpha x_2)$ = constante diélectrique de la solution

$d_{12} = d_1 (1 + \beta x_2)$ = densité de la solution.

Les résultats mesurés pour des solutions très diluées sont donnés dans les tableaux III et IV. Les valeurs numériques portées dans les équations qui précèdent ont été calculées au moyen des droites de régression. Aucune mesure n'a été effectuée sur le dissolvant pur, les nombres indiqués pour $x_2 = 0$ ayant été extrapolés au moyen de ces droites. La réfraction moléculaire n'a pas été extrapolée pour la longueur d'onde infinie, mais mesurée pour la raie D. La valeur ainsi obtenue est légèrement trop forte, mais comme nous ne connaissons pas la réfraction atomique qui devrait être déduite de la polarisation moléculaire pour obtenir la polarisation d'orientation, cette erreur se trouve ainsi partiellement compensée. Pratiquement, on admet que cette différence est sans effet sur la valeur du résultat pour autant que le moment de dipôle soit supérieur à 0,5 D (ce qui est ici le cas) (17).

La réfraction moléculaire du dissous à dilution infinie R_2^∞ est donnée par :

$$R_2^\infty = \frac{(D_{11}^{n^2} - 1) M_2 - \beta M_1}{(D_{11}^{n^2} + 2) d_1} + \frac{3 D_{11}^{n^2} M_1 \alpha}{d_1 (D_{11}^{n^2} + 2)^2}$$

où

$D_{12}^{n^2} = D_{11}^{n^2} (1 + \alpha' x_2)$ = indice de réfraction de la solution.

16) G. Hedestrand, Z. physikal. Ch. B 2, 428 (1928).

17) G. Kortüm et M. Buck, Z. Elektrochem. 60, 53 (1956).

Partie expérimentale

Les moments de dipôle ont été mesurés selon la méthode de Hedestrand en solution benzénique au moyen d'un dipôlemètre DM 01 WTW (18). Benzène purifié selon Mecke (3). E, 80°, $n_{20}^D = 1,5016$; di-n-propylcétone séchée sur $MgSO_4$, puis distillée, Eb. 144°, $n_{20}^D = 1,4073$. Température des mesures, $20^\circ \pm 0,02^\circ$. La cellule de mesure de la constante diélectrique (4 ml), dorée à l'intérieur, thermostatisée au moyen d'un ultrathermostat de Höppler, fut calibrée au moyen de benzène ($\Sigma = 2,2825$) et d'une solution de fraction moléculaire x de chlorobenzène dans le benzène, solution dont la constante diélectrique a été admise à : $\Sigma_{20} = 2,825 + 3,58 x$. La mesure de la densité a été faite au moyen d'un pycnomètre de Sprengel-Ostwald modifié (19), celle de l'indice de réfraction pour la raie D du sodium au moyen d'un réfractomètre d'Abbé muni d'une cuve de chasse thermostatisée à $20,0^\circ$. Les déterminations de densité et d'indice de réfraction se firent "à l'abri de l'humidité", en plaçant pycnomètre et réfractomètre dans la cage sèche.

Tableau III

Constante diélectrique, densité et indice de réfraction de solution de di-n-propylcétone dans le benzène à $20,0^\circ \pm 0,02$.

x_2	Σ_{12}	d_{12}	D_{12}^n
0,012618	2,4080	0,8765	1,4996
0,010685	2,3897	0,8768	1,4999
0,007354	2,3586	0,8771	1,5002
0,005289	2,3341	0,8773	1,5005
0,002613	2,3103	0,8775	1,5009
0,000000	2,2836	0,8778	1,5012

18) Wissenschaftliche Technische Werkstatt, Weilheim, mis à notre disposition par la Société Académique de Genève, Fonds Birkegt et Fred. Firmenich.

19) A. Weissenberger, Physical Methods of Organic Chemistry I, p. 266 (Interscience Publ. 1949).

Tableau IV

Constante diélectrique, densité et indices de réfraction de solutions dans le benzène du composé d'addition di-n-propylcétone-BF₃

x_2	Σ_{12}	x_2	d_{12}
0,007069	2,7093		
0,008365	2,7847	0,007120	0,8804
0,005377	2,6020	0,005841	0,8797
0,002769	2,4471	0,003580	0,8787
0,001229	2,3474	0,002803	0,8785
0,000000	2,2681	0,000000	0,8772
	x_2	D_{12}^n	
	0,018654	1,4967	
	0,009275	1,4987	
	0,001935	1,5001	
	0,000000	1,5005	

Discussion des résultats

	$P_{2\infty}$	$R_{2\infty}^D$	μ
di-npropylcétone	183	37	2,64
di-npropylcétone-BF ₃	966	47	6,59

La différence arithmétique des moments de dipôle est donc de 3,95 D. Or Finlay et Laubengayer (15) en étudiant des complexes d'éthers avec le BF₃ obtinrent des variations $\Delta\mu$ égales à 3,21 (Me₂O), 3,93 (MeEtO) et 3,78 (Et₂O), Phillips (20) et collaborateurs, 4, 15 (Et₂O). Sheka (14) a observé que cette augmentation est constante pour un acide de Lewis déterminé (AlBr₃) fixé sur des composés organiques assez différents. Cette remarque se confirme donc ici pour BF₃. Ainsi la liaison O → BF₃ semble provoquer ici la même modification des répartitions électroniques que pour l'éther éthylique. Si l'on admet, comme l'on fait également Phillips et collaborateurs (20), que l'angle de liaison C=O et O → B est de 120° et si l'on attribue à -BF₃ du complexe une structure tétraédrique, nous trouvons pour le moment du groupe O → BF₃ la valeur 4,72 D (dipropylcétone-BF₃). Si l'on choisit pour le moment partiel de -BF₃ la différence des électronégativités ($X_F - X_B$) = 2,0,

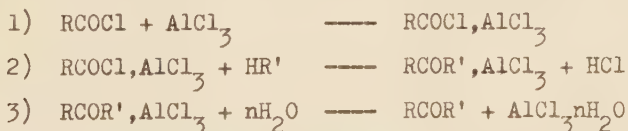
20) G.M. Phillips, J.S. Hunter et L.E. Sutton, J. Ch. Soc. 146 (1945).

on parvient à un moment de dipôle de liaison O→B égal à 2,72.

En comparant avec le moment d'ionisation $e r_{OB} = 4,803 \cdot 10^{-10} \times 1,52 \cdot 10^{-8} = 7,3$ Debye, on voit que le moment de liaison vaut 37 % de cette valeur, ce qui appartient au domaine des liaisons datives (21), en bon accord avec l'étude qui précède du spectre infrarouge.

Etude des composés d'addition formés par les acides de Lewis-
Spectres d'absorption infrarouge des composés d'addition de
BF₃, FeCl₃, ZnCl₂ et AlCl₃ avec la benzophénone et l'acétophénone

Nencki (22), en 1899, puis Boeseken (23) admettaient que lors de la synthèse cétonique de Friedel et Crafts, il se forme des complexes monomères non-ionisés des cétones aromatiques.



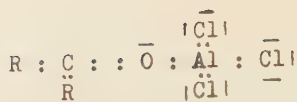
En 1910, Menshutkin (24), par l'analyse thermique, prouve l'existence de composés d'addition moléculaires stoechiométriques entre les cétones et les halogénures d'aluminium. Thomas (25) attribue une structure octaédrique aux composés d'addition cétoniques;

22) M. Nencki, B. 32, 2415 (1899)

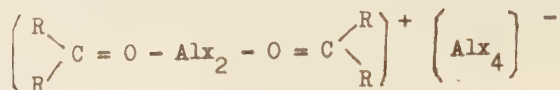
23) M.J. Boeseken, R. 22, 315 (1903)

24) B.N. Menshutkin, Chem. Abstr. 5, 1434 (1911); J. Russ. Phys. Chem. Soc. 42, 1298 (1910)

25) C.A. Thomas "Anhydrous AlCl₃ in Org. Chem.", p. 511 (1941)



Par contre, Lebedev (26) a récemment suggéré la formation d'un dimètre ionisé selon :



Cooke et Susz (12) étudiant les spectres d'absorption infrarouge des composés d'addition de cétones aromatiques avec les halogénures d'aluminium ont postulé l'existence d'une liaison carbonyle perturbée notée $\nu (C \cdots O \rightarrow)$, caractérisée par l'abaissement d'environ 120 cm^{-1} de la fréquence de vibration de valence du groupement carbonyle de l'acétophénone; Vuagnat et Susz (27) notèrent un abaissement de même nature pour $HgCl_2$ de 20 cm^{-1} et Susz et Lachavanne (28) 120 cm^{-1} pour $TiCl_4$. Ces différents résultats nous conduisirent à étudier les spectres d'absorption infrarouge d'autres composés d'addition cétones-acides de Lewis, en particulier d'un accepteur aussi fort que BF_3 , en les comparant avec ceux des auteurs précités, pour rechercher le rôle que l'acide de Lewis utilisé joue sur l'abaissement de la fréquence de vibration carbonyle ainsi qu'une éventuelle corrélation entre cet abaissement et le pouvoir catalytique de ces différents acides. Il était intéressant également de mettre en regard ces résultats de ceux qui avaient été obtenus les cétones aliphatiques ayant fait l'objet des recherches de la première partie de notre travail.

26) N.N. Lebedev, Z. Obsc. Chim. 21, 1788 (1951). Chem. Abstr. 46, 6586 (1952)

27) A.M. Vuagnat, et B.P. Susz, Arch. Sciences, 9, 325 (1956)

28. B.P. Susz et Lachavanne à paraître.

Partie expérimentale

Préparation des composés

Acétophénone-BF₃

Obtenu par Lombard (29) puis cité par Elderfield et collaborateurs (30), ce composé d'addition ne semblait pas avoir été isolé jusqu'à présent à l'état pur.

L'appareillage et la préparation de ce corps sont identiques à ceux de la synthèse de l'acétone-BF₃ (voir début de notre travail). L'acétophénone utilisée est un produit Fluka puriss, séchée sur MgSO₄ anhydre, puis fractionnée par distillation, Eb 201°. Le fluor n'a pas été dosé directement mais par différence de poids due à l'absorption de BF₃.

Poids de la cétone	Poids du complexe formé	Moles BF ₃ absorbées par mole de cétone
5,0 g	7,7 g	0,96

Le composé d'addition est donc bien du type 1:1 et répond à la formule C₆H₅COCH₃, BF₃. C'est un corps cristallin blanc, qui jaunit légèrement au cours du temps. Cette coloration est sans doute due à la formation de fluoborate de 2-4-6-triphénylpyrylium. Il se conserve à l'abri de l'humidité et à température inférieure à 0° et très hygroscopique, fume en présence de l'humidité de l'air. En tube scellé, se décompose à partir de 84°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène.

BENZOPHENONE-BF₃

Ce composé nous paraît aussi être isolé ici pour la première fois. La benzophénone utilisée est un produit Fluka puriss., sublimé, F. 48°. Préparation et analyse du composé d'addition identiques à la synthèse précédente.



Poids de la cétone	Poids du complexe formé	Moles BF ₃ absorbées par mole de cétone
5,0 g	6,7 g	0,92

29) R. Lombard et J.P. Stephan, C. r. hebd. séances Acad. Sci., 237 (4), 333 (1953)

30) R.C. Elderfield et Te Piao King, J.Am.Chem.Soc. 76, 5437 (1954)

Ce complexe est un corps cristallin blanc. Hygroscopique, se décompose en présence d'humidité en régénérant la cétone de départ (vérification au moyen du spectre infrarouge). Cependant, se conserve relativement bien à l'abri de l'humidité et à température inférieure à 0°. En tube scellé, se décompose à partir de 93°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène sans décomposition (vérification par spectre infrarouge).

Acétophénone-ZnCl₂

La littérature ne mentionne pas ce composé d'addition, il semble donc que ce corps est décrit ici pour la première fois.

L'acétophénone étant soluble dans CCl₄, nous avons choisi ce dissolvant comme milieu réactionnel. Le mélange, 0,0416 mole (5 g acétophénone) et 0,0406 mole (5,53 g ZnCl₂) dans 50 ml de CCl₄, est placé dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à reflux. Comme pour les complexes de BF₃, l'appareillage est séché préalablement par rayons infrarouge. Le mélange est chauffé à 40° pendant 8 heures. Après refroidissement, nous obtenons un précipité blanc cristallin qui est filtré "à l'abri de l'humidité", lavé deux fois par 50 ml de CCl₄, puis séché sous dépression. L'analyse du chlore a été effectuée par potentiométrie.



Calculé Cl 27,65 Trouvé Cl 27,60 %

Le composé d'addition ainsi obtenu est hygroscopique mais se conserve bien à l'abri de l'humidité et à température ordinaire. En tube scellé, il se décompose à 135°. Insoluble dans CCl₄, CS₂, benzène et l'éther de pétrole.

Acétophénone-FeCl₃

Isolé ici pour la première fois. FeCl₃ Fluka resublimé sous vide. Préparation identique à la précédente mais qui doit être effectuée à température ordinaire (environ 20°) pour donner un composé d'addition stoechiométrique. Le chlore fut dosé potentiométriquement et le fer par gravimétrie.

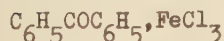


Calculé Cl 37,68 Fe 19,78 %
 Trouvé Cl 38,00 Fe 20,20 %

Solide brun cristallisé, hygroscopique, se décompose en présence d'humidité. En tube scellé, fond avec décomposition à partir de 42°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène sans décomposition. (spectre IR. du complexe en solution semblable à celui du solide dispersé dans le nujol).

Benzophénone-FeCl₃

Ce composé fut isolé pour la première fois par Nenki (22) puis par Boeseken (23). Cependant, nous ne l'avons pas préparé selon la méthode employée par ces auteurs, mais de manière identique à celle de la synthèse de l'acétophénone-FeCl₃. L'analyse nous a donné les résultats suivants:

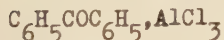


Calculé Cl	30,89	Fe	16,21 %
Trouvé Cl	31,00	Fe	16,48 %

Solide jaune-brun, cristallisé. Hygroscopique, se décompose en présence d'humidité en redonnant la benzophénone (vérification au moyen d'un spectre infrarouge). En tube scellé, se décompose dès 104°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène. Se conserve bien à température ordinaire à l'abri de l'humidité. Stable en solution (spectre IR. semblable en solution à celui du solide).

Benzophénone-AlCl₃

Préparé par Cooke et Susz (12) dans CS₂, nous l'avons obtenu ici dans CCl₄, selon la méthode utilisée lors de la synthèse de benzophénone-FeCl₃.



Calculé Cl	33,71	Al	8,55 %
Trouvé Cl	33,70	Al	8,43 %

Solide blanc cristallin, hygroscopique, se décompose en présence d'humidité en régénérant la benzophénone (vérification par spectre infrarouge). Se conserve bien à température ordinaire et à l'abri de l'humidité. En tube scellé, se décompose à partir de 128°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène sans décomposition (spectre IR. semblable en solution à celui du solide).

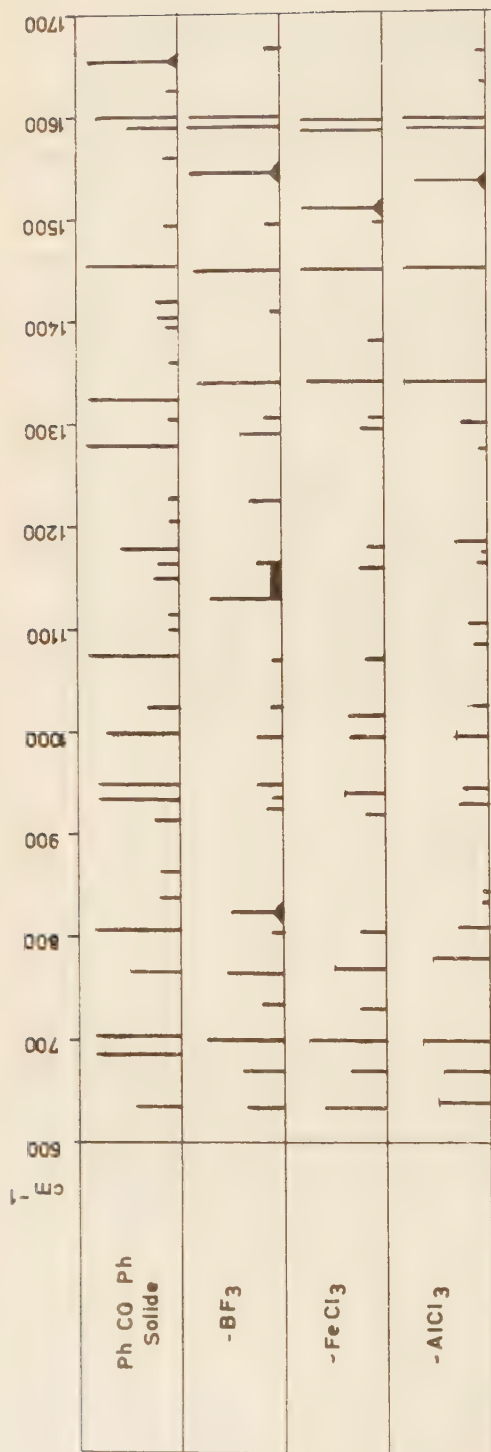


Fig. 1



Fig. 2

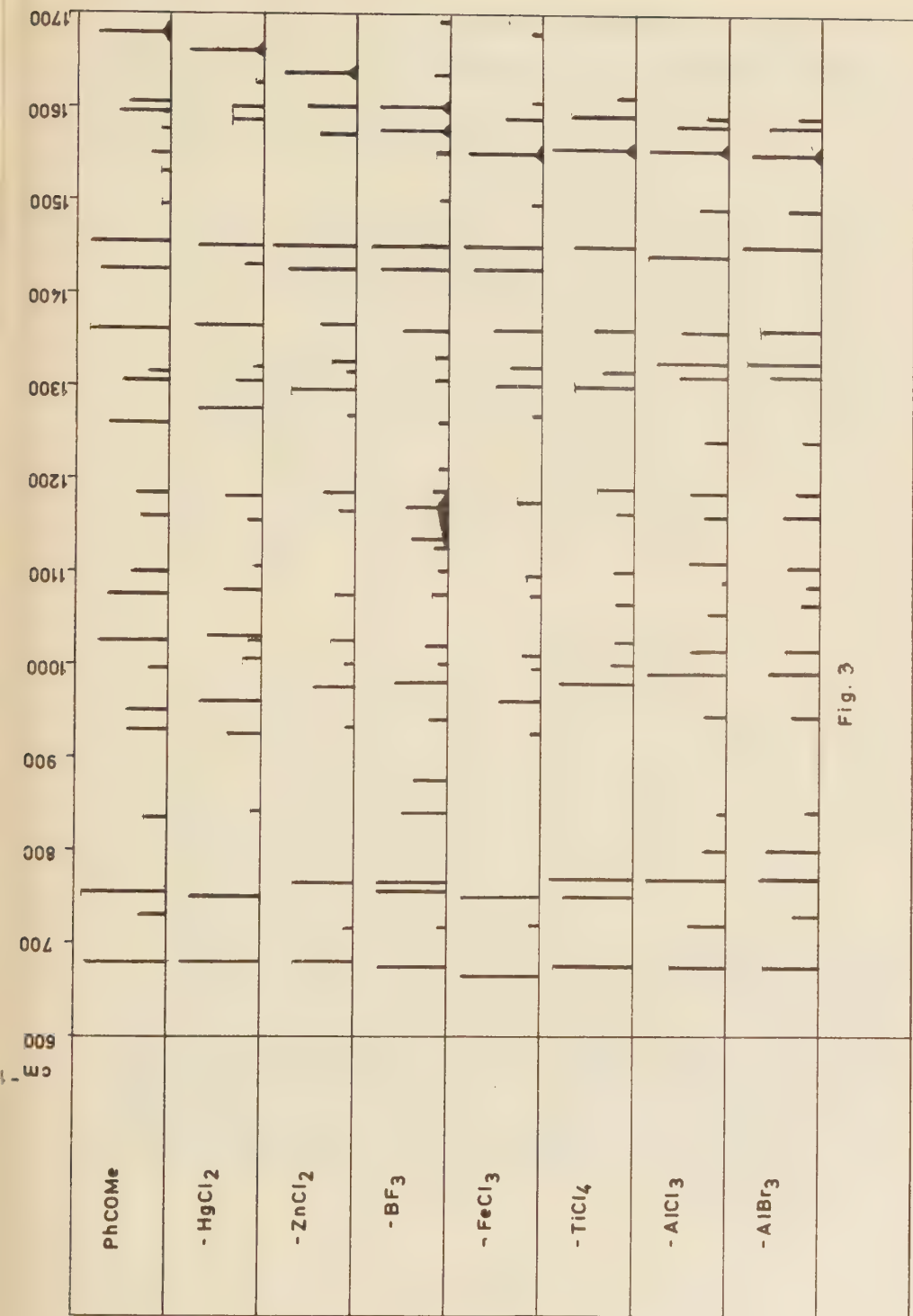


Fig. 3

Interprétation des spectres

Comparaison des composés d'addition solides ou en solution benzénique

Les composés PhCOPh, BF_3 , PhCOPh, FeCl_3 , PhCOPh, AlCl_3 et PhCOMe, FeCl_3 présentent à l'état solide (dispersion dans le nujol) et en solution benzénique (10 % en poids, ép. 50 μ , avec compensation du dissolvant) des spectres d'absorption presque semblables (figure 2). On peut donc affirmer, comme cela avait été le cas pour acétone- BF_3 , que les composés étudiés existent aussi à l'état dissous. Les spectrogrammes des solutions sont excellents et permettent diverses observations avec une bonne précision. C'est également à l'état dissous que la modification la plus remarquable de ces spectres vis-à-vis de ceux de la cétone de départ, la modification de ν (C=O), apparaît avec le plus d'évidence : pour FeCl_3 , AlCl_3 et ZnCl_2 , ν (C=O) est devenu absolument invisible. Pour les autres composés étudiés ici, il reste en général une absorption dont la densité optique ne vaut que quelques % de la bande ν (C=O) de la cétone primitive et due à la présence d'une faible quantité de cétone non-complexée (dosages en accord avec ce résultat) ou à la décomposition du complexe pendant la durée de l'expérience.

Etude de la fonction carbonyle

Tous les composés d'addition des cétones étudiés, sans exception, présentent danc la disparition ou l'affaiblissement considérable ($> 95\%$) de la vibration de valence qui accompagne la présence d'une fonction C=O cétonique, située à $1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, comme le montre l'examen des figure 2 et 3, dans lesquelles nous avons aussi placé les résultats obtenus par l'un de nous avec Cooke et Herschmann (12) pour AlBr_3 et AlCl_3 , Vuagnat (27) pour HgCl_2 et Lachavanne (28) pour TiCl_4 .

Dans tous ces composés, on observe également une nouvelle fréquence d'intensité comparable à ν (C=O) (fig. 2 et 3) mais un peu élargie et de nombre d'onde inférieur à celui de la vibration de valence cétonique. Le tableau V rassemble les abaisssements que nous avons ainsi observés.

Si l'on compare les abaisssements observés pour les composés d'addition de l'acétophénone, on constate que les sels métalliques capables de catalyser fortement la synthèse cétonique de Friedel et Crafts présentent une valeur $-\Delta\omega$ plus forte que HgCl_2 ou ZnCl_2 . Dermer et collaborateurs (31) donnent par exemple

la série d'activité catalytique suivante pour cette synthèse : AlCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , TeCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 , TeCl_4 , BiCl_3 , ZnCl_2 . La perturbation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ est donc plus forte pour les acides de Lewis très actifs tels que AlCl_3 et FeCl_3 que pour HgCl_2 qui n'apparaît pas comme catalyseur utilisable.

Tableau V

Abaissement de la vibration de valence ν ($\text{C}=\text{O}$) des composés d'addition de cétones avec des sels métalliques.
(- $\Delta \omega$ cm^{-1} de la bande la plus intense)

	Benzophénone (1657, crist.)	Acétophénone (1675, crist.)	Acétone (1710, L)	Dipropylcétone (1705, L)
HgCl_2		18		
ZnCl_2		47		
BF_3	112	107	70	70
TiCl_4	144	118		
AlCl_3	122	120		
FeCl_3	145	130		
AlBr_3	142	130		

Il est remarquable que cet abaissement soit toujours plus marqué en présence de groupes phényle que de groupes méthyle, par exemple pour les quatre composés d'addition du trifluorure de bore étudiés; il est donc en rapport avec la mobilité des électrons dans la molécule de cétone primitive et les systèmes conjugués sont modifiés plus fortement.

Au cours de cet abaissement, en particulier dans le cas de l'acétophénone- BF_3 , la fréquence nouvelle parvient dans le domaine des fréquences benzéniques ω_7 et ω_8 variables (Kohlrausch) et l'interprétation du spectre est plus difficile, car il présente deux fréquences intenses situées à 1600 cm^{-1} ($\Delta \omega = -75$) et 1568 ($\Delta \omega = -107$), accompagnées de bandes plus faibles. La sy-

- 31) O.C. Dermer, D.M. Wilson, F.M. Johnson et V.H. Dermer,
J. Am. Chem. Soc. 62, 2881 (1941)

métrie de la molécule de complexe ne peut être que C_{1h} (un plan de symétrie) ou C_1 (aucun élément de symétrie); une résonance éventuelle entre la nouvelle fréquence et les fréquences benzéniques pourrait se produire. Dans le tableau V, nous avons donc un peu arbitrairement choisi pour la nouvelle fréquence la bande d'absorption dont le contour élargi se rapproche le plus des bandes des autres composés d'addition, soit 1568 cm^{-1} ,

Notre interprétation de ces faits est, conformément à l'hypothèse déjà émise dans un travail précédent, qu'il se forme une liaison dative entre l'atome d'oxygène donneur et le métal accepteur d'électrons.

Or, des déplacements électroniques peuvent être provoqués dans les dérivés aromatiques par la substitution de l'hydrogène en position para par des atomes ou des groupes nucléophiles (NH_2 , $-\text{CH}_3$) ou électrophiles ($-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$). Il est donc intéressant de comparer l'influence de ces substituants sur la fréquence cétonique (tableau VI) avec celles des acides de Lewis (tableau V). On voit que l'action exercée par l'accepteur électronique dans le complexe est semblable à celle d'un substituant nucléophile en para.

Tableau VI

Influence de la substitution en para
sur ν ($\text{C}=\text{O}$) de l'acétophénone (cm^{-1})

(C = cristallisé , L = liquide)

p NH_2	C	1638
p OH	C	1650
p OCH_3	L	1665
p CH_3	C	1670
p H	C	1675
p Cl	L	1683
p NO_2	C	1687

Si l'on calcule (32), pour des modèles très simplifiés (trois masses), $\text{C}=\text{O}-\text{B}$ ou $\text{C}=\text{O}-\text{BF}_3$, avec un angle de 120° entre

32) E. Bright Wilson Jr., J. Chem. Phys. I, 1047 (1933)

les liaisons O-B et C=O, l'influence de l'addition de B ou BF_3 sur C=O supposé diatomique, on constate que si l'on ne modifie pas la constante de force $f_{\text{C=O}}$, la fréquence ν (C=O) est relevée. Dans les composés d'addition, la constante $f_{\text{C=O}}$ doit être plus faible que $f_{\text{C=O}}$ des cétones, ce qui correspondrait à une diminution de l'ordre de la liaison.

Liaisons du groupe O $\rightarrow$ BF_3

La présence du groupe O $\rightarrow$ BF_3 provoque l'apparition de deux domaines d'absorption nouveaux, intenses et probablement complexes, soit 825-850 large et 1150-1200 très large. Le groupe OBF_3 doit posséder une structure approximativement tétraédrique, admise également par Rice et Ushida (33) pour des composés XBH_3 , par Phillips et coll. (20) pour une série de composés d'addition d'éthers et d'amines avec BF_3 et par Bauer (15) et collaborateurs. Il y a donc possibilité de séparation des vibrations dégénérées observées pour l'ion BF_4^- et BF_3 et l'on peut s'attendre à des valeurs intermédiaires entre celles de BF_3 (absents dans nos spectres) et de l'ion BF_4^- (également absents), telles 1150-1200 pour BF_3 .

En effet, dans les solutions éthérées anhydres des composés $\text{Me}_2\text{O}, \text{BF}_3$ et $\text{Et}_2\text{O}, \text{BF}_3$, nous avons également observé une forte et large absorption autour de 1210 et 1215 cm^{-1} , valeurs très proches de fréquences citées ci-dessus.

Quant à la bande élargie 825-850 cm^{-1} , elle doit être formée par la superposition de plusieurs fréquences, dont éventuellement ν (O-B).

L'absorption du ion BF_4^- a été étudiée expérimentalement par Coté et Thompson (34) et calculée par Goubeau et Buess (35). Le spectre de cet ion avait été retrouvé dans l'étude faite par Wuhrmann et Susz (9) du composé $\text{CH}_3\text{CO}, \text{BF}_3$. Nous avons également constaté que le spectre IR. du fluoborate de 2-4-6-triphénylpyrylium, que nous avons enregistré, présente aux nombres d'onde 1025 et 1065 les bandes intenses de l'ion BF_4^- . Or, dans les composés cétones- BF_3 , elles n'apparaissent faiblement que si des traces d'humidité ont provoqué une décomposition partielle des complexes. La formule dimère donnée par Lebedev (26) et rappelée plus haut ne semble pas confirmée par nos résultats.

33) B. Rice et S.H. Ushida, J. Phys. Chem. 59, 650 (1955).

34) G.L. Coté et W. Thompson, Proc. of the Roy. Soc., A 210, 206 (1951)

35) J. Goubeau et W. Buess, Z. anorg. Ch. 268, 221 (1952).

Alors que la plupart des fréquences dites "benzéniques" persistent sans changement dans les spectres d'absorption infrarouge des composés d'addition, l'examen de la figure 3 montre que la fréquence ω_6 (1260 de l'acétophénone) subit une élévation assez marquée dans les divers complexes. Ces déplacements de signe inverse de ceux de ν ($C=O$) forment une série presque régulière allant de 5 cm^{-1} pour $HgCl_2$ à 65 cm^{-1} pour $AlCl_3$. Il est remarquable que cette fréquence soit précisément sensible à l'action de substituants du noyau benzénique, elle s'élève également en fonction du caractère nucléophile d'un substituant. (36). Il se confirme donc que la formation du composé d'addition exerce sur le spectre des effets de même nature que ceux de la substitution d'un groupe nucléophile en position para, c'est-à-dire d'un déplacement électronique à travers la molécule de cétone dans la direction de l'oxygène, déplacement dont Tanaka et collaborateurs (37) ont donné récemment une explication théorique. La formation de la liaison dative provoque donc un déplacement de la charge négative dans la double liaison carbonyle qui ressemble à celui d'un transfert électronique intramoléculaire.

36) E. Herz, K.W.F. Kohlrausch et R. Vogel, Sitz. der Akad. der Wiss. in Wien, II b 155, 200 (1946)

37) J. Tanaka et S. Nagakura, J. Chem. Phys. 24, 311 (1956)

R E S U M E

I) Nous avons étudié une méthode de préparation de divers composés d'addition: de BF_3 avec l'acétone, la di-n-propylcétone, l'acétophénone et la benzophénone; de ZnCl_2 avec l'acétophénone et FeCl_3 avec la benzophénone et l'acétophénone. Plusieurs de ces composés sont isolés et décrits pour la première fois.

II) Nous avons déterminé pour la première fois les spectres d'absorption infrarouge de ces différents complexes (solides et en solution) et nous les avons comparés avec ceux des substances qui servent à leur synthèse.

III) Dans les composés d'addition 1:1 trifluorure de bore-cétone, nous avons trouvé des bandes d'absorption caractéristiques de ces composés, que nous attribuons aux vibrations des groupements BF_3 et OBF_3 .

IV) Dans les spectrogrammes de chacun des complexes cités, la bande caractéristique de la liaison ν ($\text{C}=\text{O}$) disparaît pratiquement. Une fréquence nouvelle, approximativement de la même intensité que la précédente, apparaît, dont l'importance du déplacement vers la région des basses fréquences est en rapport avec l'activité de l'acide de Lewis utilisé. Nous attribuons à cette fréquence la vibration d'un groupe carbonyle perturbé, qui peut s'expliquer par la formation d'une liaison dative, soit ν ($\text{C} \cdots \text{O} \rightarrow \text{A}$).

V) Nous avons mesuré le moment de dipôle du composé d'addition di-n-propylcétone- BF_3 . De ce résultat, nous avons conclu que le moment de dipôle partiel du groupe OBF_3 implique la formation d'une liaison dative.

